

(54) PRODUCTION OF ETHYL ACETATE

(11) 5-255185 (A) (43) 5.10.1993 (19) JP
(21) Appl. No. 4-329700 (22) 9.12.1992 (33) JP (31) 91p.338417 (32) 20.12.1991(12)
(71) MITSUI TOATSU CHEM INC (72) KAORU INOUE(2)
(51) Int. Cl³. C07C69/14,B01J27/188,C07C67/04//C07B61/00

PURPOSE: To provide the subject remarkably effective method for efficiently and stably producing industrially useful ethyl acetate in a gas phase by using a heterogeneous solid catalyst.

CONSTITUTION: The method for producing ethyl acetate by reacting ethylene with acetic acid in a gas phase in the presence of a solid catalyst consisting of a metal phosphotungstate prepared by partly substituting protons of phosphotungstic acid with cesium cation and further with one or more kinds of metallic cations selected from a group I metal cation except cesium in the periodic table, a group VI metal cation, a group VIII metal cation, a group IX metal cation, a group X metal cation, a group XI metal cation and a group XIV metal cation. If the above reaction is carried out in the presence of water, the resultant catalyst exhibits a more excellent activity.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-255185

(43) 公開日 平成5年(1993)10月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/14		8018-4H		
B 0 1 J 27/188		X 7038-4G		
C 0 7 C 67/04				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平4-329700	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月9日	(72) 発明者	井上 薫 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平3-338417	(72) 発明者	岩崎 正雄 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
(32) 優先日	平3(1991)12月20日	(72) 発明者	松井 和明 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平3-338418		
(32) 優先日	平3(1991)12月20日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平3-344668		
(32) 優先日	平3(1991)12月26日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酢酸エチルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 工業的に有用な酢酸エチルを気相で不均一固体触媒を使用して、効率よく、且つ安定的に製造する極めて有効な製造方法を提供する。

【構成】 触媒としてリンタングステン酸の有するプロトンの一部をセシウム金属カチオンと更に周期律表においてセシウム以外の1族金属カチオン、6族金属カチオン、8族金属カチオン、9族金属カチオン、10族金属カチオン、11族金属カチオンおよび14族金属カチオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンで交換されたリンタングステン酸の金属塩固体触媒を用いて、エチレンと酢酸を気相で反応させて酢酸エチルを製造する方法である。更に反応系内に水を存在させる事でよりよい触媒活性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リンタングステン酸の有するプロトンの一部をセシウム金属カチオンと更に周期律表においてセシウム以外の1族金属カチオン、6族金属カチオン、8族金属カチオン、9族金属カチオン、10族金属カチオン、11族金属カチオンおよび14族金属カチオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンで交換した触媒の存在下に、エチレンと酢酸を気相で反応させる事の特徴とする酢酸エチルの製造方法。

【請求項2】 水の存在下に、エチレンと酢酸を気相で反応させる請求項1記載の方法。

【請求項3】 プロトンの金属カチオンによる交換量が該リンタングステン酸の有する総てのプロトン量の10～90%である請求項1記載の方法。

【請求項4】 セシウム金属カチオンによるプロトンの交換量が該リンタングステン酸の有する総てのプロトン量の5～89.9%である請求項1記載の方法。

【請求項5】 周期律表においてセシウム以外のアルカリ金属カチオン、6族金属カチオン、8族金属カチオン、9族金属カチオン、10族金属カチオン、11族金属カチオンおよび14族金属カチオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンによるプロトンの交換量が該リンタングステン酸の有する総てのプロトン量の0.1～15%である請求項1に記載の方法。

【請求項6】 リンタングステン酸の有するプロトンの一部をセシウム金属カチオンと更に周期律表においてセシウム以外の1族金属カチオン、6族金属カチオン、8族金属カチオン、9族金属カチオン、10族金属カチオン、11族金属カチオンおよび14族金属カチオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンで交換するに際し、予めセシウムカチオンでプロトンの一部を交換した後に、セシウム以外の1族金属カチオン、6族金属カチオン、8族金属カチオン、9族金属カチオン、10族金属カチオン、11族金属カチオンおよび14族金属カチオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンで交換する請求項1記載の方法。

【請求項7】 セシウム以外の1族金属カチオンがリチウム、ナトリウム、カリウムおよびルビジウム金属カチオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンである請求項1記載の方法。

【請求項8】 6族金属がクロム、8族金属が鉄、9族金属がコバルト、10族金属がニッケル、11族金属が銅または銀、および14族金属が鉛である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は酢酸エチル塗料、溶剤、各種の化学品および工業薬品の原料として有用であり、大量に消費されている酢酸エチルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、酢酸エチルの製造方法として広く工業化されているものとしては、エタノールと酢酸のエステル化反応による製造方法およびアセトアルデヒドの金属アルコキサイド触媒存在下での二量化反応が知られている。ここにおいて、エステル化反応による製造方法は原料として酢酸の他にエタノールを使用し、このエタノールは通常エチレンを原料として工業的に生産されており、いわゆる二次原料である。これに加えて、日本、ドイツ等の国々では国策上エタノールは高価な物質となっている。また、エステル化反応は平衡反応であり、反応の転化率を高めるためには、副生成する水を何らかの方法で継続的に反応系内から除去する事が必要となる。このことは、製造原料的にも問題であり、また反応効率的にも問題となり改善の余地がある。

【0003】 アセトアルデヒドの二量化反応（いわゆるティシチェンコ(Tischtschenko)反応）においては原料であるアセトアルデヒドがエチレンから製造される二次原料である。また、この二量化反応は穏和で高い転化率と選択率を達成する事が知られている。しかしながら、これに使用する触媒は通常アルミニウム等の金属アルコキシドであり、二量化反応の副反応としてアセトアルドールの生成とこの脱水反応が避け難く、脱水反応によって生成した水により金属アルコキシド触媒は容易に分解される。従って、原料的に見ても、また触媒の寿命にも大きな問題点を抱えている。

【0004】 ここにおいて、新たな酢酸エチルの製造方法としてエチレンを原料とした酢酸エチルの製造方法が盛んに研究されている。この製造方法は酢酸のエチレンへの直接付加反応として進行し、触媒として酸触媒が用いられている。例えば液相触媒反応として特開昭55-160745号においては、トリフルオロメタンスルホン酸を触媒とし、特公昭63-51060号では金属カチオン交換されたナトリウムベントナイトを触媒とし、特公昭56-30334号では反応液に可溶なタングステンのヘテロポリ酸又はその酸性金属塩を触媒とし、反応系に一定量の水を添加している。このうちトリフルオロメタンスルホン酸触媒を使用した場合には反応成績は良好であるが、トリフルオロメタンスルホン酸自体高価でありかつ、非常に不安定なものである。加えて、極めて強い酸性を示し、反応器等の腐蝕が大きい液相均一触媒である。同様にタングステンのヘテロポリ酸およびこれらの酸性金属塩触媒も液相均一触媒であり、腐蝕は大きく且つ活性も不十分である。更にこれら液相均一触媒は生成物である酢酸エチルとの分離は容易であるが、反応中に生成した副生物のなかでも高沸点物との分離は極めて困難であり、実質的に触媒の回収再生は不可能であり、その結果触媒活性は阻害されその寿命低下をもたらす。また、金属カチオン交換されたベントナイト触媒では、反応収率を上げるためには、大量に触媒を必要とし、且つ250℃と高温で反応を実施する必要がある。

言い換えれば触媒活性が極端に低いという問題点がある。

【0005】ここにおいて、プロセス的な観点等から、例えば生成物と触媒との分離の容易さ、連続運転のし易さ、反応装置の簡素化等の面での有効性を求めて、気相固定床での酢酸エチルの製造方法も盛んに検討されている。例えば、特公昭60-17775号ではシリカ等の担体に芳香族スルホン酸類を担持した触媒を用いて製造している。また、特公昭60-17774号ではシリカ担体に硫酸もしくは硫酸ジエチルを担持した触媒で製造しており、特公昭58-43384号では側鎖官能基としてスルホン酸基を有する固形フッ素含有重合体（例えばナフィオン）を触媒として製造している。更に、工業化学雑誌72巻、9号、1945頁（1969年）にはシリカ担持ケイタングステン酸触媒および強酸性陽イオン交換樹脂触媒でエチレンと酢酸との気相反応により酢酸エチルを製造している。

【0006】しかしながら、これらの気相反応触媒にも多くの問題点を有しており、このため工業化には未だ到達していない。例えば、シリカにスルホン酸類、硫酸又は硫酸ジエチル等を担持した触媒は、反応特にその触媒の有効成分の揮発、溶出等が激しく、従って長時間の連続運転を実施することは実質的に出来ない。また、ナフィオン触媒は触媒自体極めて高価であり、加えて実質的に反応遂行可能な温度（200℃）においてその熱安定性に問題があり、触媒の劣化は避け難い。これに加え、これら触媒はともにその触媒活性は充分とはいえず、低温で反応を実施する際には極めて長い滞留時間を必要とし、経済的ではない。更にシリカ担持ケイタングステン酸触媒や強酸性陽イオン交換樹脂触媒は低活性に加え、150℃程度の低温においても2時間程度の極めて短時間で触媒活性の低下が顕著であり、触媒の失活が認められる。従って、耐久性を有し且つ高い触媒活性を有する酢酸エチル気相製造用触媒が要求されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、酢酸のエチレンへの付加反応により酢酸エチルをプロセス的に有効な気相の流通反応により、高選択率且つ高転化率で製造し、加えて、触媒の劣化を抑制し長時間安定的に製造するとともに反応器等の材質の劣化も抑制する酢酸エチルの製造方法を提供する事を目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酢酸エチルの経済的、プロセス的および反応的に有効な製造方法を検討し、酢酸のエチレンへの付加反応、エステル化方法が極めて優れた製造方法である事に着目し、従来の欠点である触媒活性の低さ、触媒の活性低下、触媒の分離回収性の問題点、反応器等の材質腐蝕等の種々の問題点を解決すべく鋭意検討したところ、触媒としてリタングステン酸の有するプロトンの一部をセシウム金属カチ

オンと更に周期律表においてセシウム以外の1族金属カチオン、6族金属カチオン、8族金属カチオン、9族金属カチオン、10族金属カチオン、11族金属カチオンおよび14族金属カチオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンで交換されたリタングステン酸の金属塩固体触媒を用いて気相流通下にエチレンと酢酸を反応させる事で極めて効率よく反応が進行し、且つ長時間安定に反応を遂行する事を見だし、本発明を完成するに至った。

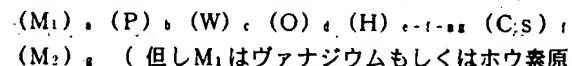
10 【0009】即ち、本発明はリタングステン酸の有するプロトンの一部をセシウム金属カチオンと更に周期律表においてセシウム以外の1族金属カチオン、6族金属カチオン、8族金属カチオン、9族金属カチオン、10族金属カチオン、11族金属カチオンおよび14族金属カチオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンで交換した触媒の存在下に、エチレンと酢酸を気相で反応させる事を特徴とする酢酸エチルの製造方法であり、本発明方法に用いられる触媒は、一般式：(M₁)_a、(P)_b、(W)_c、(O)_d、(H)_e。（但しM₁はヴァナジウムもしくはホウ素原子を表し、Pはリン原子、Wはタングステン原子を表し、Oは酸素原子、Hは水素原子を表す。更にaは0、1、2の整数であり、bは1又は2の整数であり、cは20以下の正の整数であり、dは100以下の正の整数であり、eは10以下の正の整数である。）で表されるリタングステン酸の水素原子（実質的には水素カチオンの形態である）の一部をセシウム金属（実質的にはセシウムカチオン）と更に周期律表においてセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属（実質的にはこれらの金属のカチオン）で交換した一般式：

(M₁)_a、(P)_b、(W)_c、(O)_d、(H)_e、(Cs)_f、(M₂)_g。（但しM₁はヴァナジウムもしくはホウ素原子を表し、Pはリン原子、Wはタングステン原子を表し、Oは酸素原子、Hは水素原子を表し、Csはセシウム原子を表しM₂は周期律表においてセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属原子を表す。更にaは0、1、2の整数であり、bは1又は2の整数であり、cは20以下の正の整数であり、dは100以下の正の整数であり、eは10以下の正の整数であり、mはM₂の原子価を表し、f、gは正の実数であり且つe>(f+mg)である。）で表されるリタングステン酸の金属塩である。

【0010】また、a=0であるリタングステン酸や、M₁がヴァナジウム原子であるヴァナジウム含有リタングステン酸の有するプロトンを上記金属カチオンで交換したものが特に好ましい触媒となる。以下本発明方法を詳細に説明する。本発明方法において使用する酢酸は特に精製の必要はなく、一般的な試薬純度の酢酸を

そのまま使用しても何ら差し支えない。また、通常の工業薬品として得られる酢酸を使用して差し支えない。更に反応に使用するエチレンについても同様に特に精製の必要はなく、一般的な試薬純度もしくは通常の工業製品として得られるものでも構わない。更にエタン等の不純物が混入していても差し支えない。

【0011】本発明方法において使用する触媒は、リンタングステン酸の有するプロトンの一部をセシウム金属（実質的にはセシウムカチオン）と更に周期律表においてセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属（実質的にはこれらの金属のカチオン）で交換した一般式：



（但し M_1 はヴァナジウムもしくはホウ素原子を表し、 P はリン原子、 W はタングステン原子を表し、 O は酸素原子、 H は水素原子を表し、 C_s はセシウム原子を表し M_2 は周期律表でセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属原子を表す。更に a は0、1、2の整数であり、 b は1又は2の整数であり、 c は20以下の正の整数であり、 d は100以下の正の整数であり、 e は10以下の正の整数であり、 m は M_2 の原子価を表し、 f 、 g は正の実数であり、且つ $e > (f + mg)$ である。）で表されるリンタングステン酸の金属塩である。具体的にはドデカタングストリン酸 ($PW_{12}O_{40}H_3$) のプロトンの一部を C_s イオンおよび周期律表においてセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属（実質的にはこれらの金属のカチオンで交換した一般式：

$PW_{12}O_{40}H_{(3-f-mg)}(C_s)_f(M_2)_g$ （但し、 C_s はセシウム金属原子、 M_2 は周期律表でセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属原子を表す。 m は M_2 の原子価（但し複数の金属の場合にはその混合平均原子価）を表し f および g は $3 > (f + mg)$ となる正の実数である。）で表されるドデカタングストリン酸の金属塩およびこれらのタングステン原子の1つ又は2つ以上をバナジウム原子に置き換えた構造を有するヘテロポリ酸等が最も入手し易いヘテロポリ酸の金属塩として挙げられる。

【0012】ここにおいてこれらリンタングステン酸のプロトンを C_s イオンおよび周期律表においてセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンと交換する交換率について述べる。プロトンの、 C_s イオンとの交換率は特に限定はされないが好ましくは1%~99%未満、

（例えば上記ドデカタングストリン酸塩における分子式で、 f の値が0.03~2.97未満）であり、5%~89.9%（例えば上記ドデカタングストリン酸塩における分子式中の f の値が0.15~2.697）であれば更に好ましい。しかしながら、本発明方法はこれらの交換率の範囲のみに限定される事はない。

【0013】また、周期律表においてセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンと交換する交換率についても同様に0.01%~90%未満（例えば上記ドデカタングストリン酸塩において置換金属の平均原子価が1価の場合 ($m=1$) には g の値は0.0003~2.7未満、2価の場合には0.00015~1.35未満、3価の場合には0.0001~0.9未満）であることが好ましい。更に好ましくは、0.1%~1.5%（例えば上記ドデカタングストリン酸の塩における g の値で、置換金属の平均原子価が1価の場合には0.003~0.45、2価の場合には0.0015~0.225、3価の場合には0.001~0.15）の範囲である。従って本発明方法で2価以上の原子価の金属カチオンとプロトンを交換する場合には、その交換率はこれら金属の価数分だけのプロトンと交換するとして求めたものである。

【0014】ここにおいて、本発明方法における触媒であるリンタングステン酸の塩におけるセシウムカチオン、および周期律表におけるセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンとの双方の交換率の総和も特に限定される事はないが、好ましくは1%~99%、更に好ましくは10~90%の範囲である。本発明方法においてリンタングステン酸を上記セシウムカチオンおよび他の金属カチオンと交換する方法に関しては特に限定される事はなくリンタングステン酸の有するプロトンと金属カチオンが交換される方法であるならば如何なる方法で交換しても差し支えないが、例えば実施し易い方法としてはリンタングステン酸の水溶液等の溶液とセシウム化合物と周期律表でセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物の溶液を攪拌混合する方法等が挙げられる。好ましい交換方法としては、予めリンタングステン酸のプロトンの一部を上記リンタングステン酸水溶液とセシウム化合物水溶液との混合によりセシウムカチオンに置換した後、残存したプロトンの一部をセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物の水溶液との接触により置換する方法が挙げられる。

【0015】本発明方法における周期律表とは国際純正および応用化学連合無機化学命名法改訂版(1989年)による周期律表の事であり、具体的にはセシウム以外の1族金属とはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムまたはフランシウム、6族金属とはクロム、モリブデンまたはタングステン、8族金属とは鉄、ルテニウムまたはオスミウム、9族金属とはコバルト、ロジウムまたはイリジウム、10族金属とはニッケル、パラジウムまたは白金、11族金属とは銅、銀または金、14族金属とはゲルマニウム、錫または鉛である。本発明方法においてはこれらの金属カチオンの少なくとも1種をセシウムカチオンと共にリンタングステン酸のプロトンの一部と交換する。これらの金属カチオンの形態は使用する金属のとり得る原子価の何れの原子価状態のカチオンとしてプロトンと交換しても何等差し支えない。

【0016】本発明方法を更に実施し易くするため、セシウム以外の1族金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウムまたはルビジウム、6族金属としてはクロム、8族金属としては鉄、9族金属としてはコバルト、10族金属としてはニッケル、11族金属としては銅または銀、および14族金属としては鉛よりなる群から選ばれた金属のカチオンの少なくとも1種をセシウム金属カチオンと共に使用する事が好ましい。本発明方法においては、上記したようにリンタングステン酸のプロトンの一部をセシウムカチオンおよびセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンと交換する際にこれらの金属化合物を使用する。本発明方法においてリンタングステン酸のプロトンの一部を上記金属カチオンと交換する際に使用する化合物は、プロトンの一部が交換可能であれば如何なる化合物を使用しても差し支えないが、入手し易い化合物として、上記金属の炭酸塩、塩基性炭酸塩、水酸化物、酢酸塩等を使用する事が推奨される。これらの化合物により、リンタングステン酸のプロトンは容易に金属カチオンと交換される。

【0017】本発明方法においては、触媒の存在下にエチレンと酢酸からの酢酸エチルへの反応は、付加反応として進行するが、この際に、原料であるエチレンおよび酢酸の他に、水を反応系内に存在させる事で反応活性を増大させる事により結果をもたらす好ましい。言い換えれば、エチレンと酢酸からの酢酸エチル生成反応において、プロトンの一部を上記金属カチオンで交換したリンタングステン酸触媒と共に、水が反応活性の増大に良好な働きを示す。本発明方法における反応を実施する際に仕込むエチレンおよび酢酸の量的関係に付いては特に限定される事はないが、酢酸/エチレンの量比を0.01~100(モル比)の範囲で実施する事が好ましい。例えば、酢酸の高い転化率を達成しようとするれば、酢酸に

対するエチレンの比率を1以上で行う事が望ましく、また、エチレンの高い転化率を達成しようとするれば、エチレンに対する酢酸のモル比を1以上で行う事が望ましい。前記したように本発明方法においては水の存在下に、エチレンと酢酸を気相で反応させる事で望ましい結果が得られる。水の存在量も特に限定はされないが、好ましくは仕込み酢酸および水の総重量に対する水の重量%で0.01~10%である。余りに水が多いと、反応原料が希釈される等でかえって反応速度を低下させる恐れがあり、余りに少量であれば水の添加効果は顕著には認められなくなる。

【0018】本発明方法を実施するにあたり、その反応形態は常圧、加圧および減圧の何れの条件でも実施する事が可能である。また、反応方式として特に限定するものではないが、連続方式でもバッチ方式でもセミバッチ方式でも実施する事が出来るが、一般的には固定床流通反応で行う事が推奨される。本発明方法を実施する際に、触媒および反応試剤(原料および生成物)に対して不活性な物質、希釈剤もしくは添加剤を添加する事もできる。具体的には、n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等である脂肪族飽和炭化水素類、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、アニソール、キュメン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロペンタン、アルキル置換シクロペンタン類、アルコキシ置換シクロペンタン類、ニトロ置換シクロペンタン類、シクロヘキサン、アルキル置換シクロヘキサン類、アルコキシ置換シクロヘキサン類、ニトロ置換シクロヘキサン類、シクロヘプタン、アルキル置換シクロヘプタン類、アルコキシ置換シクロヘプタン類、ニトロ置換シクロヘプタン類、シクロオクタン、アルキル置換シクロオクタン類、アルコキシ置換シクロオクタン類、ニトロ置換シクロオクタン類等の脂環式飽和炭化水素類や、窒素、アルゴン、空気、ヘリウム等を添加剤もしくは希釈剤として反応帯域において気相状態として使用する事も可能である。

【0019】本発明方法において使用する触媒量に関しては、特に限定される事はなく、本質的には反応試剤と触媒との接触時間が重要となる。本発明方法における反応時間と触媒との接触時間は特に限定されないが、余りに短時間であれば反応の進行は遅くなり、また必要以上に長くする事は副反応の進行や、不必要に多くの触媒を使用する等好ましいとは言いがたい。好ましくは、接触時間は0.02秒~10分の範囲であり、更に好ましくは0.5秒~1分である。本発明方法においてその実施する反応温度についても特に限定はされる事はなく、広範な温度範囲で実施する事が可能であるが、好ましくは50℃以上500℃以下の範囲であり、更に好ましくは100℃以上300℃以下で実施する事が推奨される。余りに低温で実施すれば反応速度が低下し、余りに高温で

実施すればエチレン等の反応試剤などの分解等をもたらす経済的でない。また生成物の分解等も起こり（エチレンと酢酸への逆反応）、有効に遂行し得ない。反応終了後、目的生成物は通常の蒸留操作等の分離操作によって原料等と分離し取得する事ができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明方法を実施例により更に具体的に説明する。しかしながら、本発明方法はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

(1) 反応生成物の定量

反応生成物は、所定時間、所定温度で流通反応を行い、反応ガス液化器に捕集された反応液をガスクロマトグラフ法により定量を行った。

(2) ドデカタンゲストリン酸のセシウムカチオンおよび周期律表におけるセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンによる部分交換。所定量のリントングステン酸水溶液を攪拌しながら、この水溶液中に所定量の炭酸セシウムもしくは酢酸セシウムの水溶液を徐々に添加した。添加の開始と共に白色の沈澱が攪拌液中に析出した。セシウム化合物の添加が終了した後、更に2時間攪拌を継続した。その後この白色懸濁液中に所定量の周期律表におけるセシウム以外の1族金属の炭酸塩又は6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属酢酸塩水溶液を添加し、更に2時間攪拌を継続した後、析出した沈澱を蒸発操作で水を除去分離し、これを減圧下、80℃で脱水および乾燥を行い、白色固体を得た。更にこの固体を電気炉中350℃で乾燥したものを触媒として使用した。

【0021】(3) リントングステン酸のプロトンのセシウムカチオンおよびセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンによる交換量の算出。交換に使用したリントングステン酸の有する全水素原子数に（Aミリグラム原子）に対する交換に使用したセシウム化合物の有する全セシウム原子数（Bミリグラム原子）および交換に使

表1

	触媒	流通時間 (Hr)	酢酸エチル収率 (%)
実施例 1	PW-Cs(80)-Li(2)	3.0	21.6
実施例 2	PW-Cs(80)-Li(2)	6.0	21.5
実施例 3	PW-Cs(80)-Na(2)	3.0	21.0
実施例 4	PW-Cs(80)-Na(2)	6.0	21.1
実施例 5	PW-Cs(80)-K(2)	3.0	21.4
実施例 6	PW-Cs(80)-K(2)	6.0	21.7
実施例 7	PW-Cs(80)-Rb(2)	3.0	21.9

用したセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属酢酸塩化合物の有する総ての原子数（Cミリグラム原子）の比率とし、以下の式より算出した。従って、交換量は平均値である。

$$\text{算出式 (\%)} = 100 \left((B + mC) / A \right)$$

ここにmは交換に用いたセシウム以外の1族金属、6族金属、8族金属、9族金属、10族金属、11族金属および14族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の原子価であり、2種以上を使用した場合には平均原子価である。尚、実施例中の酢酸エチルの収率は仕込み酢酸を基準とした。

【0022】実施例1～8

内径1cmのバイレックス反応管にドデカタンゲストリン酸のプロトンの80%を炭酸セシウムによりセシウムイオンと交換しその後、リチウム、ナトリウム、カリウムおよびルビジウムの炭酸塩のそれぞれの水溶液により2.0%をそれぞれリチウム、ナトリウム、カリウムおよびルビジウムカチオンと交換した触媒をそれぞれ5mlを充填し、これを180℃に加熱し、この温度の保ちながら、酢酸を42mmol/Hr、エチレンを130mmol/Hrの流入速度とし、蒸発加熱器に通してこれをよく混合してから、触媒と接触させた。触媒と接触させた後の反応ガスは冷却捕集した。3時間および6時間流通させた後それぞれ集められた反応液を分析した。結果は表1に示したように収率良く酢酸エチルが得られた。

【0023】比較例1～9

触媒を表1に掲げたものに代えた以外は触媒充填量、原料導入速度等総て実施例1と同一の条件でエチレンと酢酸の反応を行った。結果は表1に示したように、それぞれの触媒とも、本発明における触媒に比較して活性は低かった。これに加え比較例1～8で使用した触媒は反応時間6時間と短時間反応においてもその触媒活性は顕著な低下が認められた。

【0024】

【表1】

13

14

実施例 24	PW-Cs(80)-Na(2)	3.0	25.4
実施例 25	PW-Cs(80)-K(2)	3.0	26.0
実施例 26	PW-Cs(80)-Rb(2)	3.0	26.9
実施例 27	PW-Cs(80)-Cr(2)	3.0	25.5
実施例 28	PW-Cs(80)-Fe(2)	3.0	26.7
実施例 29	PW-Cs(80)-Co(2)	3.0	25.9
実施例 30	PW-Cs(80)-Ni(2)	3.0	26.2
実施例 31	PW-Cs(80)-Cu(2)	3.0	25.2
実施例 32	PW-Cs(80)-Ag(2)	3.0	25.7
実施例 33	PW-Cs(80)-Pb(2)	3.0	24.9

【0031】実施例34～55

表4に掲げた触媒を用い、エチレン導入速度をそれぞれ
65mmol/Hrおよび260mmol/Hrとした
以外は総て実施例1と同一の条件で反応を行った。結果*

*は表4に示したように良い収率で酢酸エチルの生成が認められた。

【0032】

【表4】

表4

	触媒	エチレン導入速度 (mmol/Hr)	酢酸エチル収率 (%)
実施例 34	PW-Cs(80)-Li(2)	65.0	17.2
実施例 35	PW-Cs(80)-Li(2)	260.0	19.0
実施例 36	PW-Cs(80)-Na(2)	65.0	16.5
実施例 37	PW-Cs(80)-Na(2)	260.0	18.0
実施例 38	PW-Cs(80)-K(2)	65.0	16.9
実施例 39	PW-Cs(80)-K(2)	260.0	18.3
実施例 40	PW-Cs(80)-Rb(2)	65.0	18.0
実施例 41	PW-Cs(80)-Rb(2)	260.0	19.6
実施例 42	PW-Cs(80)-Cr(2)	65.0	17.2
実施例 43	PW-Cs(80)-Cr(2)	260.0	18.4
実施例 44	PW-Cs(80)-Fe(2)	65.0	17.6
実施例 45	PW-Cs(80)-Fe(2)	260.0	18.9
実施例 46	PW-Cs(80)-Co(2)	65.0	17.0
実施例 47	PW-Cs(80)-Co(2)	260.0	18.3
実施例 48	PW-Cs(80)-Ni(2)	65.0	17.3
実施例 49	PW-Cs(80)-Ni(2)	260.0	18.1
実施例 50	PW-Cs(80)-Cu(2)	65.0	17.2
実施例 51	PW-Cs(80)-Cu(2)	260.0	18.6
実施例 52	PW-Cs(80)-Ag(2)	65.0	17.4
実施例 53	PW-Cs(80)-Ag(2)	260.0	18.5
実施例 54	PW-Cs(80)-Pb(2)	65.0	17.0
実施例 55	PW-Cs(80)-Pb(2)	260.0	18.1

【0033】実施例56

触媒、触媒充填量、原料導入速度等の条件は総て実施例
11の条件で反応時間（原料導入時間）を30時間と
し、各々6時間毎に集められた反応液をそれぞれ分析し
て、酢酸エチルの収率を求めた。結果は表5に掲げたよ

うに触媒は30時間を経過しても依然、充分な活性を維持している事がわかる。

【0034】

【表5】

表5

11

12

実施例 8	PW-Cs(80)-Rb(2)	6. 0	21. 4
比較例 1	PW-Cs(80)	3. 0	19. 3
比較例 2	PW-Cs(80)	6. 0	19. 4
比較例 3	アンバーリスト 15	3. 0	10. 1
比較例 4	アンバーリスト 15	6. 0	5. 2
比較例 5	ドデカタングストケイ酸	3. 0	9. 4
比較例 6	ドデカタングストケイ酸	6. 0	7. 6
比較例 7	ドデカタングストリン酸	3. 0	6. 2
比較例 8	ドデカタングストリン酸	6. 0	4. 9
比較例 9	H-ZSM-5	6. 0	4. 0

【0025】PW-Cs(80)はドデカタングストリン酸のプロトンの80%をセシウムイオンで交換した触媒である。PW-Cs(80)-M(2) (M=Li, Na, K, Rb)はドデカタングストリン酸のプロトンの80%をセシウムイオンで交換した後、更に2%をそれぞれリチウム、ナトリウム、カリウム又はルビジウムイオンで交換した触媒である。H-ZSM-5はハイシリカプロトン型ゼオライトである。

*【0026】実施例9~22は、ドデカタングストリン酸のプロトンの80%をセシウムイオンで交換し、更に表2に掲げる金属イオンでそれぞれ2%交換した触媒を用いた以外は総て実施例1~8と同一の条件で反応を行った。結果は表2に示したようにそれぞれの触媒で収率良く酢酸エチルが生成した。

【0027】

【表2】

表2

	触媒	流通時間 (Hr)	酢酸エチル収率 (%)
実施例 9	PW-Cs(80)-Cr(2)	3. 0	21. 3
実施例 10	PW-Cs(80)-Cr(2)	6. 0	21. 6
実施例 11	PW-Cs(80)-Fe(2)	3. 0	21. 9
実施例 12	PW-Cs(80)-Fe(2)	6. 0	22. 1
実施例 13	PW-Cs(80)-Co(2)	3. 0	21. 4
実施例 14	PW-Cs(80)-Co(2)	6. 0	21. 7
実施例 15	PW-Cs(80)-Ni(2)	3. 0	21. 5
実施例 16	PW-Cs(80)-Ni(2)	6. 0	21. 3
実施例 17	PW-Cs(80)-Cu(2)	3. 0	21. 1
実施例 18	PW-Cs(80)-Cu(2)	6. 0	21. 0
実施例 19	PW-Cs(80)-Ag(2)	3. 0	20. 9
実施例 20	PW-Cs(80)-Ag(2)	6. 0	20. 6
実施例 21	PW-Cs(80)-Pb(2)	3. 0	20. 7
実施例 22	PW-Cs(80)-Pb(2)	6. 0	21. 2

【0028】PW-Cs(80.0)-M(2.0)はドデカタングストリン酸のプロトンの80.0%をセシウムカチオンで交換した後、更に2%をCr(クロム)、Fe(鉄)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)、Cu(銅)、Ag(銀)、Pb(鉛)イオンでそれぞれ交換した触媒。Crは3価イオン、Agは1価イオンで交換し、その他のイオンは2価イオンで交換した。

【0029】実施例23~33

40 表3に掲げた触媒を用い、反応温度を200℃とした以外は総て実施例1と同一の条件で反応を行った。結果は表3に掲げたように、反応温度を上昇させた事で酢酸エチルの収率の増加がみられた。

【0030】

【表3】

表3

	触媒	流通時間 (Hr)	酢酸エチル収率 (%)
実施例 23	PW-Cs(80)-Li(2)	3. 0	26. 4